

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-104660

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) Int.Cl.<sup>°</sup>

識別記号

F I

C 0 2 F 1/72

Z A B

C 0 2 F 1/72

Z A B Z

1/00

1/00

F

1/58

1/58

K

A

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-290324

(22) 出願日

平成9年(1997)10月7日

(71) 出願人 000227250

日鉄鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目3番2号

(72) 発明者 宮本 昌幸

東京都西多摩郡日の出町平井字欠下2-1

日鉄鉱業株式会社内

(72) 発明者 森田 博也

東京都西多摩郡日の出町平井字欠下2-1

日鉄鉱業株式会社内

(72) 発明者 野相 浩章

大阪府大阪市中央区本町4丁目2番12号

日鉄鉱業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 森田 憲一

(54) 【発明の名称】 硫黄系悪臭物質含有被処理水の脱臭方法

(57) 【要約】

【課題】 硫黄系悪臭物質、すなわち、硫化メチル及び二硫化メチルによる悪臭を、物理的操作を伴わず簡便な単独の化学的操作により、同時に除去することのできる脱臭方法を提供する。

【解決手段】 硫化メチル又は二硫化メチルによる臭気を発生する被処理水に、(1) ポリ硫酸第二鉄、(2) 鉄(II)化合物、(3) マグネシウム塩、及び(4) 過酸化水素を添加する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】硫化メチル又は二硫化メチルを含む被処理水に、(1)ポリ硫酸第二鉄、(2)鉄(II)化合物、(3)マグネシウム塩、及び(4)過酸化水素を添加することを特徴とする、前記被処理水の脱臭方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硫黄系悪臭物質、すなわち、一般的に脱臭が困難な硫化メチル又は二硫化メチルによる臭気を発生する被処理水の脱臭方法に関する。本発明によれば、前記の2種の硫黄系悪臭物質、すなわち、硫化メチル及び二硫化メチルによる臭気を、高い効率で同時に除去することができ、更に、硫化水素及びメチルメルカプタンによる臭気も高い効率で同時に除去することができる。

## 【0002】

【従来の技術】従来、排水、汚泥、又はし尿等の廃液又は廃ガスから発生する悪臭を除去するために、化学薬品を添加して悪臭を化学的に除去する脱臭方法が、広く実施されている。この化学的脱臭方法は、化学薬品による中和作用又は酸化作用を利用して、悪臭の原因物質それ自体を低揮散性化合物又は無臭化合物に変換させるものである。これらの化学的脱臭方法は、他の脱臭方法、例えば、活性炭処理法に比べると、設備や操作が簡単である。一般的な化学的脱臭方法において、中和作用を利用する方法では、酸性臭気原因物質に対しては水酸化ナトリウム等が、またアルカリ性臭気原因物質に対しては硫酸又は塩酸等が中和剤として知られている。また、酸化作用を利用する方法では、酸化剤として、例えば、過酸化水素、次亜塩素酸ソーダ、又は過炭酸ソーダを用いて悪臭物質を酸化し、無臭物質又は低臭物質に変化させる。しかし、硫化メチル及び二硫化メチルにおいては、金属塩又は酸化剤の添加などの化学的脱臭方法では、除去率約20～40％程度にとどまっております。活性炭処理法が主に用いられていた。この活性炭処理法には、ランニングコストが高いという欠点があった。

【0003】このように、硫化メチル及び二硫化メチルの臭気を、満足できる程度まで有効に除去する化学的脱臭方法は、従来知られていなかった。本発明の発明者は、最高原子価状態よりも低い原子価状態の遷移金属の塩(例えば、第一鉄塩、第二鉄塩、2価マンガ、2価コバルト、2価ニッケル、又は2価銅)と酸化剤とを添加することにより、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、及び二硫化メチルによる悪臭を、1つの化学的操作によって同時に除去する方法を開発した(特願平8-35472号)。この方法によれば、通常の被処理流体から、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、及び二硫化メチルを同時に50％以上の除去率で除去することができる。更に、本発明の発明者は、懸濁固形分を高濃度で含有する特定の被処理水に対して、ポリ

硫酸第二鉄と、第一鉄塩、3価アルミニウム塩又は2価亜鉛塩と、酸化剤とを添加することにより、特に硫化メチル及び二硫化メチルを、1つの化学的操作によって一層効率よく、同時に除去する方法も開発した(特願平8-257827号)。この方法によれば、前記の特定の被処理流体から、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、及び二硫化メチルを同時に60％以上の除去率で除去することができる。本発明者は、特定の被処理水に対してではなく、一般的な被処理水に対して、硫化メチル及び二硫化メチルを一層効率的に、同時に除去することのできる手段を探索した結果、特定の金属塩の組合せによって、それを達成することができることを見出した。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、硫黄系悪臭物質四物質のうち、硫化メチル及び二硫化メチルによる悪臭を、物理的操作を伴わず簡便な単独の化学的操作により、同時に除去できる脱臭方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】前記の目的は、硫化メチル又は二硫化メチルによる臭気を発生する被処理水に、本発明による(1)ポリ硫酸第二鉄、(2)鉄(II)化合物、(3)マグネシウム塩、及び(4)過酸化水素を添加することを特徴とする。

## 【0006】

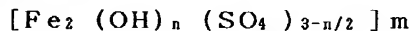
【発明の実施の形態】本発明方法によれば、被処理水から発生する硫化メチル及び二硫化メチルによる臭気をそれぞれ実質的に除去することができる。前記の硫化メチル及び二硫化メチルの他に、硫化水素及びメチルメルカプタンを加えた四物質は、硫黄系悪臭物質四物質とされている。これらの硫黄系悪臭物質四物質の中でも、硫化メチル及び二硫化メチルの脱臭処理が困難である。本発明方法によれば、脱臭処理が困難な硫化メチル又は二硫化メチルを効率よく除去することができるので、当然に、硫化水素及びメチルメルカプタンも一層効率よく除去することができる。

【0007】ここで、「臭気を実質的に除去する」とは、本発明方法によって処理した液体を空気と共に密封容器内に封入した後に密封容器から気相を採取して測定した場合に、その気相内に存在する硫化メチル及び二硫化メチルの濃度(以下、「臭気濃度」と称することがある)が、処理前に比べてそれぞれ75％以上減少していることを意味する。好ましくは、硫化メチルについては90％以上、そして二硫化メチルについては80％以上減少することである。

【0008】本発明方法によって処理することのできる被処理水は、硫化メチル又は二硫化メチルの少なくともいずれか1種による臭気を発生する液体であれば、特に限定されないが、例えば、工場(例えば、製紙工場若し

くは食品工場)の排水、汚泥、又はし尿等を挙げることができる。工場の排水、汚泥、又はし尿等を本発明方法によって処理する場合には、被処理水を希釈せずに、通常そのまま処理することができるが、被処理水中の硫化メチル又は二硫化メチルの臭気濃度がかなり高い場合には、その被処理水を適当に希釈してから本発明方法の添加工程を実施することもできる。

【0009】本発明方法において使用するポリ硫酸第二鉄は、式：



(式中、 $n$ は2より小さい数であり、 $m$ は10より大きい数である)で表わされる化合物であり、その塩基度は式：

$$(n/6) \times 100\%$$

で示される(特公昭51-17516号公報参照)。ポリ硫酸第二鉄の添加量は特に限定されるものではないが、硫化メチルの除去率を90%以上とし、そして二硫化メチルの除去率を75%以上とする場合においては、被処理水中での第二鉄イオンの濃度が0.93mmol/リットル以上となるように添加するのが好ましく、硫化メチルの除去率を90%以上とし、そして二硫化メチルの除去率を80%以上とする場合においては、被処理水中での第二鉄イオンの濃度が1.0mmol/リットル以上となるように添加するのが好ましい。被処理水中での第二鉄イオンの濃度が、0.93mmol/リットル未満では、硫化メチル又は二硫化メチルを十分に除去できないことがある。

【0010】また、被処理水中での第二鉄イオンの濃度の上限は、特に限定されるものではないが、好ましくは1.67mmol/リットル以下の濃度になるように添加することができる。本発明方法により処理した被処理水を、例えば、外部環境に放出するか、あるいは別の処理工程に移行させる場合に、問題が生じない範囲で使用する事が好ましい。また、ポリ硫酸第二鉄の添加量が必要量よりもかなり多い場合には、ポリ硫酸第二鉄の添加量の増加に対応した硫化メチル又は二硫化メチルの除去効果が得られなくなるので、処理コスト及び除去率を考慮して添加量を選択することが好ましい。

【0011】本発明方法において使用することのできる鉄(II)化合物としては、例えば、第一鉄の無機塩又は第一鉄の有機化合物などを挙げることができる。第一鉄の無機塩としては、例えば、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{FeSO}_4$ 、又は $\text{FeCO}_3$ を挙げることができ、第一鉄の有機化合物としては、例えば、鉄フタロシアニン化合物を挙げることができる。鉄フタロシアニン化合物として水溶性鉄フタロシアニン化合物、例えば、鉄フタロシアニンテトラスルホン酸を用いることができる。第一鉄の無機塩としては、 $\text{FeSO}_4$ を用いることが、経済性及び塩素ガスが発生しない点で好ましい。

【0012】前記鉄(II)化合物の添加量は特に限定されるものではないが、硫化メチルの除去率を90%以上とし、そして二硫化メチルの除去率を75%以上とする場合においては、被処理水中での第一鉄イオンの濃度が0.47mmol/リットル以上となるように添加するのが好ましく、硫化メチルの除去率を90%以上とし、そして二硫化メチルの除去率を80%以上とする場合においては、被処理水中での第一鉄イオンの濃度が0.5mmol/リットル以上となるように添加するのが好ましい。被処理水中での前記第一鉄イオンの濃度が、0.47mmol/リットル未満では、十分に硫化メチル又は二硫化メチルを除去できないことがある。

【0013】また、被処理水での第一鉄イオンの濃度の上限は、特に限定されるものではないが、好ましくは0.83mmol/リットル以下の濃度になるように添加することができる。本発明方法により処理した被処理水を、例えば、外部環境に放出するか、あるいは別の処理工程に移行させる場合に、問題が生じない範囲で使用する事が好ましい。また、前記鉄(II)化合物の添加量が必要量よりもかなり多い場合には、前記鉄(II)化合物の添加量の増加に対応した硫化メチル又は二硫化メチルの除去効果が得られなくなるので、処理コスト及び除去率を考慮して添加量を選択することが好ましい。

【0014】本発明方法において添加するポリ硫酸第二鉄中の第二鉄イオン量と前記鉄(II)化合物中の第一鉄イオン量とのモル比は、特に限定されるものではないが、硫化メチルの除去率を90%以上とし、そして二硫化メチルの除去率を75%以上とする場合においては、ポリ硫酸第二鉄中の第二鉄イオン1モルに対して、前記第一鉄イオンが0.2~1.8モルとなるように添加するのが好ましい。また、硫化メチルの除去率を90%以上とし、そして二硫化メチルの除去率を80%以上とする場合においては、ポリ硫酸第二鉄中の第二鉄イオン1モルに対して、前記第一鉄イオンが0.5~8モルとなるように添加するのが好ましい。

【0015】本発明方法において使用することのできるマグネシウム塩としては、例えば、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、又は塩化マグネシウムを挙げることができる。前記マグネシウム塩の添加量は特に限定されるものではないが、硫化メチルの除去率を90%以上とし、そして二硫化メチルの除去率を75%以上とする場合においては、被処理水中でのマグネシウムイオンの濃度が0.4mmol/リットル以上の濃度になるように添加するのが好ましく、硫化メチルの除去率を90%以上とし、そして二硫化メチルの除去率を80%以上とする場合においては、被処理水中でのマグネシウムイオンの濃度が0.6mmol/リットル以上の濃度になるように添加するのが好ましい。被処理水中での前記マグネシウムイオンの濃度が、0.4mmol/リットル未満では、十分に硫化メチル又は二硫化メチルを除去するこ

とができないことがある。

【0016】また、被処理水中でのマグネシウムイオン濃度の上限は、特に限定されるものではないが、好ましくは1.2mmol/リットル以下の濃度になるように添加することができる。本発明方法により処理した被処理水を、例えば、外部環境に放出するか、あるいは別の処理工程に移行させる場合に、問題が生じない範囲で使用するが好ましい。また、前記マグネシウム塩の添加量が必要量よりもかなり多い場合には、前記マグネシウム塩の添加量の増加に対応した硫化メチル又は二硫化メチルの除去効果が得られなくなるので、処理コスト及び除去率を考慮して添加量を選択することが好ましい。

【0017】本発明方法において添加するポリ硫酸第二鉄中の第二鉄イオンと前記マグネシウム塩中のマグネシウムイオンとのモル比は、特に限定されるものではないが、硫化メチルの除去率を90%以上とし、そして二硫化メチルの除去率を75%以上とする場合においては、ポリ硫酸第二鉄中の第二鉄イオン1モルに対して、前記マグネシウム塩中のマグネシウムイオンが0.24～1.3モルとなるように添加するのが好ましい。また、硫化メチルの除去率を90%以上とし、そして二硫化メチルの除去率を80%以上とする場合においては、ポリ硫酸第二鉄中の第二鉄イオン1モルに対して、前記マグネシウム塩中のマグネシウムイオンが0.36～0.83モルになるように添加するのが好ましい。

【0018】酸化剤としての過酸化水素の添加量は特に制限されるものではないが、硫化メチルの除去率を90%以上とし、そして二硫化メチルの除去率を75%以上とする場合においては、被処理水中での過酸化水素の濃度が1.2mmol/リットル以上の濃度になるように添加するのが好ましく、硫化メチルの除去率を90%以上とし、そして二硫化メチルの除去率を80%以上とする場合においては、被処理水中での過酸化水素の濃度が2.0mmol/リットル以上の濃度になるように添加するのが好ましい。被処理水中での過酸化水素の濃度が、1.2mmol/リットル未満では、十分に硫化メチル又は二硫化メチルを除去できないことがある。

【0019】また、添加する過酸化水素の添加量の上限は、特に限定されるものではないが、好ましくは3.6mmol/リットル以下の濃度になるように添加することができる。本発明方法により処理した被処理水を、例えば、外部環境に放出するか、あるいは別の処理工程に移行させる場合に、問題が生じない範囲で使用するが好ましい。また、過酸化水素の添加量が必要量よりもかなり多い場合には、過酸化水素の添加量の増加に対応した硫化メチル又は二硫化メチルの除去効果が得られなくなるので、処理コスト及び除去率を考慮して添加量を選択することが好ましい。

【0020】本発明方法において添加するポリ硫酸第二鉄中の第二鉄イオンと過酸化水素とのモル比は、特に限

定されるものではないが、硫化メチルの除去率を90%以上とし、そして二硫化メチルの除去率を75%以上とする場合においては、ポリ硫酸第二鉄中の第二鉄イオン1モルに対して、過酸化水素が7.2～38.7モルとなるように添加するのが好ましい。また、硫化メチルの除去率を90%以上とし、そして二硫化メチルの除去率を80%以上とする場合においては、ポリ硫酸第二鉄中の第二鉄イオン1モルに対して、過酸化水素が1.2～3.6モルになるように添加するのが好ましい。

10 【0021】本発明方法においては、ポリ硫酸第二鉄と鉄(II)化合物とマグネシウム塩と過酸化水素とを組合せて用いることにより、前記特願平8-35472号明細書及び前記特願平8-257827号明細書に記載の方法と比べて、一層効率的に硫化メチル及び二硫化メチルによる悪臭を除去することができる。すなわち、前記特願平8-35472号明細書及び前記特願平8-257827号明細書に記載の方法における各金属塩や過酸化水素の使用量よりも少ない使用量で、同程度の悪臭除去率を達成することができる。あるいは、同程度の使用量で、更に高度の悪臭除去率を達成することができる。本発明方法においては、硫化メチル又は二硫化メチルによる臭気の除去反応は、好ましくは10～70℃で実施することができ、50℃以上で実施すると、反応を促進させることができる。

【0022】本発明方法は、(1)ポリ硫酸第二鉄、(2)鉄(II)化合物、及び(3)マグネシウム塩を、溶液状若しくは固体状で、又はそれらを組合せて(すなわち、ポリ硫酸第二鉄、鉄(II)化合物、及びマグネシウム塩の少なくとも1種類の化合物を溶液で、それ以外の化合物を固体で)、被処理水に添加して処理することができる。溶液でポリ硫酸第二鉄、鉄(II)化合物、又はマグネシウム塩を加えると、液体中で速やかに拡散するので好ましい。

【0023】本発明方法において、ポリ硫酸第二鉄、鉄(II)化合物、マグネシウム塩、及び過酸化水素を添加して被処理水の処理を実施する場合には、被処理水のpHが、好ましくはpH2～9、より好ましくはpH3～7の範囲内で実施することができる。pHが2未満であるか、あるいはpHが9を越えると、十分に硫黄系悪臭物質四物質を除去できないことがある。被処理水のpHが前記の好ましい範囲であれば、pH調節を行わずにそのまま本発明方法により処理することができる。被処理水のpHが2未満の場合には、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、又は水酸化マグネシウム等によって、また、被処理水のpHが9を越える場合には、例えば、硫酸又は塩酸等によって、適当なpHになるように調整した後に、本発明方法により処理することができる。使用するポリ硫酸第二鉄、前記金属塩、及び/又は酸化剤の種類により、それらを被処理水に添加すると被処理水のpHが変化する場合がある。例えば、酸化剤と

して過酸化水素を用いると、被処理水のpHが酸性側に変化するので、例えば、pH約3〜7の被処理水は、特にpH調整を実施せずにそのまま過酸化水素によって処理することができる。

【0024】本発明方法においては、被処理水中の少なくとも硫化メチル及び二硫化メチルの2種類の硫黄系悪臭物質による臭気がすべて実質的に除去されるまで反応させることが好ましい。具体的には、本発明方法によって処理した被処理水を空気と共に密封容器内に封入した後に、密封容器から採取した気相部分をガスクロマトグラフィー等で分析し、硫化メチル及び二硫化メチルの各濃度が、処理前と比較して、除去率75%以上の状態になるまで処理することが好ましい。従って、本発明方法では、経時的に硫化メチル及び二硫化メチルの濃度を測定しながら処理の終期を決定することができる。あるいは、例えば、パイロット試験等で除去率の目標値以上になる条件を予め検討し、その結果に基づいて処理の終期を決定することもできる。本発明方法においては、硫化メチル及び二硫化メチルによる臭気がすべて実質的に除去されるまで処理すると、硫化水素及びメチルメルカプタンも同時に除去される。

【0025】硫化メチル及び二硫化メチルの除去は、ポリ硫酸第二鉄、鉄(II)化合物、マグネシウム塩、及び過酸化水素を、被処理水に添加した後、一般的には、20分以内、好ましくは5分以内に実質的に完了する。ポリ硫酸第二鉄、鉄(II)化合物、マグネシウム塩、及び過酸化水素の被処理水への添加は、同時であっても、別々に添加してもよい。別々に添加する場合の好ましい添加順序としては、まず、ポリ硫酸第二鉄と鉄(II)化合物との混合溶液を最初に添加し、次いで、マグネシウム塩と過酸化水素との混合溶液を添加する。除去反応は短時間で完了するので、添加したポリ硫酸第二鉄、鉄(II)化合物、マグネシウム塩、及び過酸化水素が被処理水中に速やかに拡散することができるように、ポリ硫酸第二鉄、鉄(II)化合物、マグネシウム塩、及び過酸化水素の添加後に、例えば、被処理水を攪拌、又は振盪することが好ましい。

【0026】本発明方法により処理した被処理水を、例えば、外部環境に放出するか、あるいは別の処理工程に移行させる場合には、前記の硫化メチル及び二硫化メチル、並びに硫化水素及びメチルメルカプタンの硫黄系悪臭物質の除去反応完了後に、例えば、水酸化ナトリウム等を加えて、pHを中性付近に戻すことが好ましい。

【0027】本発明方法は、前記の硫黄系悪臭物質の除去反応に要する時間が極めて短時間であるので、特別にバッチ式の反応槽等を設ける必要がなく、例えば、ライン注入等によっても処理が可能である。

【0028】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

い。以下の実施例又は比較例では、以下の水溶液を使用した。すなわち、ポリ硫酸第二鉄を含む水溶液として、ポリ硫酸第二鉄溶液を蒸留水で希釈し、第二鉄イオンの濃度が60g/リットル(1.07mol/リットル)になるように調整した水溶液を用いた。また、第一鉄塩を含む水溶液として、硫酸第一鉄の7水塩を蒸留水に溶解し、第一鉄イオンの濃度が30g/リットル(0.54mol/リットル)になるように調整した水溶液を用いた。また、マグネシウム塩を含む水溶液として、硫酸マグネシウムを蒸留水に溶解し、マグネシウムイオンの濃度が24.3g/リットル(1mol/リットル)になるように調整した水溶液を用いた。また、過酸化水素水として、過酸化水素の濃度が3.1重量%(1mol/リットル)の水溶液を使用した。

【0029】

【実施例1】硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、及び二硫化メチルを含むドレン水(pH8.3)100mlを300mlの三角フラスコに入れ、硫酸第一鉄水溶液及びポリ硫酸第二鉄水溶液、硫酸マグネシウム水溶液、並びに過酸化水素水を、表1に示す濃度になるように添加した。なお、本実施例においては、硫酸第一鉄水溶液の第一鉄イオン及びポリ硫酸第二鉄水溶液の第二鉄イオンを、鉄イオン濃度に関して1:2の割合となる溶液を使用した。

【0030】三角フラスコの口をシーロンフィルム(富士写真フィルム社製)で密栓し、室温(約25℃)で1分間振盪した。1分間静置した後、0.1mlのマイクロシリンジでフラスコ内の気相から気体0.1mlを採取し、ガスクロマトグラフィーで悪臭物質濃度、すなわち臭気の濃度を分析した。なお、処理前、すなわち、硫酸第一鉄水溶液及びポリ硫酸第二鉄水溶液、硫酸マグネシウム水溶液、並びに過酸化水素水を添加する前のドレン水の硫化メチル濃度は $11.9 \times 10^{-3} \text{ mmol/リットル}$ であり、二硫化メチル濃度は $4.9 \times 10^{-3} \text{ mmol/リットル}$ であった。

【0031】本発明方法による悪臭物質の除去率等を表1に示す。除去率a(%)は、式：

$$a = \{(b - c) / b\} \times 100$$

(式中、bは、処理前の被処理水の臭気の濃度であり、cは、処理後の被処理水の臭気の濃度である)により算出した。表1において、欄「A」は、硫酸第一鉄水溶液及びポリ硫酸第二鉄水溶液添加後の第一鉄イオン及び第二鉄イオンの合計濃度(単位: mmol/リットル)を示し；欄「B」は、過酸化水素水添加後の過酸化水素の濃度(mmol/リットル)を示し；欄「C」は、硫酸マグネシウム水溶液添加後のマグネシウムイオンの濃度(mmol/リットル)を示し；欄「D」は、硫化メチルの除去率(%)を示し；欄「E」は、二硫化メチルの除去率(%)を示し；欄「F」は、処理前の硫化メチルの濃度( $11.9 \times 10^{-3} \text{ mmol/リットル}$ )に対す

る、添加した第一鉄イオン及び第二鉄イオンの合計濃度の比 $[(\text{添加した第一鉄イオン及び第二鉄イオンの合計濃度}) / (\text{処理前の硫化メチルの濃度})]$ を示し；欄「G」は、処理前の二硫化メチルの濃度 $(4.9 \times 10^{-3} \text{ mmol/リットル})$ に対する、添加した第一鉄イオン及び第二鉄イオンの合計濃度の比 $[(\text{添加した第一鉄イオン及び第二鉄イオンの合計濃度}) / (\text{処理前の二硫化メチルの濃度})]$ を示す。表1から明らかなように、硫化メチル1モルに対して、第一鉄イオン及び第二鉄イオンを合計118モル添加することによって、硫化メチルを90%除去することができた。また、二硫化メチル1モルに対して、第一鉄イオン及び第二鉄イオンを合計286モル添加することによって、二硫化メチルを75%除去することができた。

## 【0032】

## 【表1】

| A   | B  | C   | D   | E  | F   | G   |
|-----|----|-----|-----|----|-----|-----|
| 0.5 | 12 | 0.4 | 73  | 30 | 42  | 102 |
| 1.0 | 12 | 0.4 | 83  | 59 | 84  | 204 |
| 1.4 | 12 | 0.4 | 90  | 75 | 118 | 286 |
| 1.5 | 12 | 0.4 | 93  | 83 | 126 | 306 |
| 2.0 | 12 | 0.4 | 100 | 93 | 168 | 408 |
| 2.5 | 12 | 0.4 | 100 | 95 | 210 | 510 |

## 【0033】

【比較例1】本比較例では、硫酸第一鉄水溶液及びポリ硫酸第二鉄水溶液、硫酸マグネシウム水溶液、並びに過酸化水素水を添加する代わりに、硫酸第一鉄水溶液及びポリ硫酸第二鉄水溶液、並びに過酸化水素水を添加すること以外は、前記実施例1の操作を繰り返した。結果を表2に示す。表2における欄「A」～欄「G」は、表1と同じ意味である。表2から明らかなように、本比較例においても、硫化メチル1モルに対して、第一鉄イオン及び第二鉄イオンを合計143モル添加することによって、硫化メチルを90%除去することができ、二硫化メチル1モルに対して、第一鉄イオン及び第二鉄イオンを合計347モル添加することによって、二硫化メチルを75%除去することができた。しかし、硫化メチル及び二硫化メチルを除去するために必要な第一鉄イオン及び第二鉄イオンの添加量を比較すると、本発明方法の方が、本比較例1より少ない添加量で本比較例同等以上の除去率を達成することができた。

## 【0034】

## 【表2】

| A   | B  | C | D  | E  | F   | G   |
|-----|----|---|----|----|-----|-----|
| 0.5 | 12 | 0 | 70 | 29 | 42  | 102 |
| 1.0 | 12 | 0 | 79 | 43 | 84  | 204 |
| 1.5 | 12 | 0 | 88 | 69 | 126 | 306 |
| 1.7 | 12 | 0 | 90 | 75 | 143 | 347 |
| 2.0 | 12 | 0 | 93 | 79 | 168 | 408 |
| 2.5 | 12 | 0 | 95 | 85 | 210 | 510 |

## 【0035】

【実施例2】本実施例では、硫酸第一鉄水溶液及びポリ硫酸第二鉄水溶液、硫酸マグネシウム水溶液、並びに過酸化水素水を表1に示す濃度になるように添加する代わりに、硫酸第一鉄水溶液及びポリ硫酸第二鉄水溶液、硫酸マグネシウム水溶液、並びに過酸化水素水を表3に示す濃度になるように添加すること以外は、前記実施例1の操作を繰り返した。また、ドレン水として、処理前、すなわち、硫酸第一鉄水溶液及びポリ硫酸第二鉄水溶液、硫酸マグネシウム水溶液、並びに過酸化水素水を添加する前の硫化メチル濃度が $12.1 \times 10^{-3} \text{ mmol/リットル}$ であり、二硫化メチル濃度が $5.3 \times 10^{-3} \text{ mmol/リットル}$ のドレン水を用いた。

【0036】結果を表3に示す。表3において、欄「A」～欄「E」は、表1と同じ意味であり、欄「H」は、処理前の硫化メチルの濃度 $(12.1 \times 10^{-3} \text{ mmol/リットル})$ に対する、添加した過酸化水素の濃度の比 $[(\text{添加した過酸化水素の濃度}) / (\text{処理前の硫化メチルの濃度})]$ を示し；欄「I」は、処理前の二硫化メチルの濃度 $(5.3 \times 10^{-3} \text{ mmol/リットル})$ に対する、添加した過酸化水素の濃度の比 $[(\text{添加した過酸化水素の濃度}) / (\text{処理前の二硫化メチルの濃度})]$ を示す。表3から明らかなように、硫化メチル1モルに対して、過酸化水素1008モルを添加することによって、硫化メチルを90%除去することができた。また、二硫化メチル1モルに対して、過酸化水素3061モルを添加することによって、二硫化メチルを75%除去することができた。

## 【0037】

## 【表3】

| A   | B  | C   | D   | E  | H    | I    |
|-----|----|-----|-----|----|------|------|
| 1.0 | 3  | 0.1 | 72  | 16 | 252  | 612  |
| 1.0 | 6  | 0.2 | 79  | 33 | 504  | 1224 |
| 1.0 | 12 | 0.4 | 90  | 68 | 1008 | 2449 |
| 1.0 | 15 | 0.5 | 94  | 75 | 1261 | 3061 |
| 1.0 | 24 | 0.8 | 99  | 88 | 2017 | 4898 |
| 1.0 | 36 | 1.2 | 100 | 95 | 3025 | 7347 |

## 【0038】

【比較例2】本比較例では、硫酸第一鉄水溶液及びポリ硫酸第二鉄水溶液、硫酸マグネシウム水溶液、並びに過酸化水素水を添加する代わりに、硫酸第一鉄水溶液及びポリ硫酸第二鉄水溶液、並びに過酸化水素水を添加すること以外は、前記実施例2の操作を繰り返した。結果を表4に示す。表4における欄「A」～欄「E」並びに欄「H」及び欄「I」は、表3と同じ意味である。表4から明らかなように、本比較例においても、硫化メチル1モルに対して、過酸化水素2017モルを添加することによって、硫化メチルを90%除去することができ、二硫化メチル1モルに対して、過酸化水素7347モルを添加することによって、二硫化メチルを75%除去する

11

ことができた。しかし、硫化メチル及び二硫化メチルを除去するために必要な過酸化水素の添加量を、本比較例2と前記実施例2とで比較すると、本発明方法の方が、本比較例2より少ない添加量で本比較例同等以上の除去率を達成することができた。

【0039】

【表4】

| A   | B | C | D  | E  | H   | I    |    |
|-----|---|---|----|----|-----|------|----|
| 1.0 | 3 | 0 | 70 | 15 | 252 | 612  |    |
| 1.0 | 6 | 0 | 73 | 30 | 504 | 1224 | 10 |

12

|     |    |   |    |    |      |      |
|-----|----|---|----|----|------|------|
| 1.0 | 12 | 0 | 80 | 60 | 1008 | 2449 |
| 1.0 | 24 | 0 | 90 | 70 | 2017 | 4898 |
| 1.0 | 36 | 0 | 95 | 75 | 3025 | 7347 |

【0040】

【発明の効果】本発明方法によれば、硫黄系悪臭物質、すなわち、一般的に脱臭が困難な硫化メチル又は二硫化メチルを、高い効率で同時に除去することができ、更に、硫化水素及びメチルメルカプタンも高い効率で同時に除去することができる。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-104660

(43)Date of publication of application : 20.04.1999

(51)Int.Cl.

C02F 1/72  
C02F 1/00  
C02F 1/58

(21)Application number : 09-290324

(71)Applicant : NITTETSU MINING CO LTD

(22)Date of filing : 07.10.1997

(72)Inventor : MIYAMOTO MASAYUKI  
MORITA HIROYA  
NOAI HIROAKI(54) METHOD FOR DEODORIZING WATER CONTAINING SULFUR-TYPE OFFENSIVELY  
ODOROUS SUBSTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To remove offensive odors of sulfur and methyl disulfide simultaneously by a simple, single chemical operation without a physical operation by adding iron (III) polysulfate, a specified iron compound, a magnesium salt, and hydrogen peroxide into raw water.

SOLUTION: Raw water is not limited it is a liquid which generates an odor of at least either kind of methyl sulfide or methyl disulfide. Iron (III) polysulfate to be added is a compound expressed by  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/z}]_m$  (wherein  $n < 2$  and  $m > 10$ ). An iron (II) compound is preferably an inorganic salt of iron (II) or an organic compound of iron (II) and others. A magnesium salt is preferably magnesium sulfate, magnesium nitrate, and others. The upper limit of the amount of hydrogen peroxide to be added is added to be a concentration of 3.6 m mol/liter or below. In this way, methyl sulfide of difficult deodorization or methyl disulfide, further hydrogen sulfide and methyl mercaptan can be removed simultaneously at high efficiency.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]



[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a sulfur system malodorous substance, i.e., the deodorization approach of the processed water which generates the odor generally according to a methyl sulfide with difficult deodorization, or 2 methyl sulfides. According to this invention, the odor by aforementioned two sorts of sulfur system malodorous substances, i.e., methyl sulfide, and 2 methyl sulfides can be simultaneously removed at high effectiveness, and can be further removed simultaneously at the effectiveness in which the odor by the hydrogen sulfide and methyl mercaptan is also high.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to remove conventionally the offensive odor generated from waste fluid or waste gas, such as wastewater, sludge, and end urine, the deodorization approach of adding chemicals and removing an offensive odor chemically is enforced widely. This chemical deodorization approach transforms causative agent itself of an offensive odor to a low vaporization nature compound or a no odor compound using the counteraction or the oxidation by chemicals. These chemical deodorization approaches are simple for a facility or actuation compared with other deodorization approaches, for example, an activated-carbon-treatment method. In the general chemical deodorization approach, the sodium hydroxide etc. is known for the approach of using counteraction for the sulfuric acid or the hydrochloric acid as a neutralizer to the alkaline odor causative agent again to the acid odor causative agent. Moreover, by the approach of using the oxidation, using a hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, or fault sodium carbonate, as an oxidizer, it oxidizes and a malodorous substance is changed to the no odor matter or the low smell matter. However, in a methyl sulfide and 2 methyl sulfides, by the chemical deodorization approaches, such as addition of a metal salt or an oxidizer, it remains in about about 20 - 40% of elimination factors, and the activated-carbon-treatment method was mainly used. This activated-carbon-treatment method had the fault that a running cost was high.

[0003] Thus, the chemical deodorization approach of removing the odor of a methyl sulfide and 2 methyl sulfides to validity to satisfying extent was not learned conventionally. The artificer of this invention developed how one chemical actuation removes simultaneously the offensive odor by the hydrogen sulfide, methyl mercaptan, the methyl sulfide, and 2 methyl sulfides by adding the salt (for example, ferrous salt, ferric salt, divalent manganese, divalent cobalt, divalent nickel, or divalent copper) and oxidizing agent of transition metals of a valence state lower than a maximum valency condition (Japanese Patent Application No. No. 35472 [ eight to ]). According to this approach, a hydrogen sulfide, methyl mercaptan, a methyl sulfide, and 2 methyl sulfides are simultaneously removable from the usual processed fluid with 50% or more of elimination factor. Furthermore, the artificer of this invention also developed the approach of it being much more efficient and removing simultaneously especially a methyl sulfide and 2 methyl sulfides by one chemical actuation, to the specific processed water which contains suspension solid content by high concentration by adding Pori ferric sulfate, ferrous salt, a trivalent aluminum salt or divalent zinc salt, and an oxidizing agent

(Japanese Patent Application No. No. 257827 [ eight to ]). According to this approach, a hydrogen sulfide, methyl mercaptan, a methyl sulfide, and 2 methyl sulfides are simultaneously removable from the aforementioned specific processed fluid with 60% or more of elimination factor. this invention person -- specific processed water -- receiving -- coming out -- there was nothing, and as a result of searching for a means by which a methyl sulfide and 2 methyl sulfides can be removed simultaneously much more efficiently, to common processed water, it found out that it could be attained with the combination of a specific metal salt.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the object of this invention is to offer the deodorization approach that it is not accompanied by the offensive odor by the methyl sulfide and 2 methyl sulfides, but simple independent chemical actuation can remove physical actuation for it simultaneously among sulfur system malodorous substance 4 matter.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The aforementioned object is characterized by adding (1) Pori ferric sulfate by this invention, (2) iron (II) compound, (3) magnesium salt, and (4) hydrogen peroxides in the processed water which generates the odor by the methyl sulfide or 2 methyl sulfides.

[0006]

[Embodiment of the Invention] According to this invention approach, the odor by the methyl sulfide and 2 methyl sulfides which are generated from processed water is substantially removable, respectively. Let four matter which added the hydrogen sulfide and methyl mercaptan other than the aforementioned methyl sulfide and 2 methyl sulfides be sulfur system malodorous substance 4 matter. Also in these sulfur system malodorous substance 4 matter, deodorization processing of a methyl sulfide and 2 methyl sulfides is difficult. According to this invention approach, since deodorization processing can remove efficiently a difficult methyl sulfide or 2 methyl sulfides, naturally, a hydrogen sulfide and methyl mercaptan can also be removed much more efficiently.

[0007] Here, when a gaseous phase is extracted and measured from a hermetic container after enclosing with air the liquid processed by this invention approach "which removes an odor substantially" in a hermetic container, the concentration (an "odor unit" may be called hereafter) of the methyl sulfide which exists in the gaseous phase, and 2 methyl sulfides means decreasing 75% or more compared with processing before, respectively. Preferably, it is decreasing [ methyl sulfide ] 80% or more about 90% or more and 2 methyl sulfides.

[0008] Although the processed water which can be processed by this invention approach will not be especially limited if it is a liquid which generates the odor by any one sort of a methyl sulfide or 2 methyl sulfides at least, it can mention wastewater, sludge, end urine, etc. of works (for example, a paper mill or food works), for example. When processing wastewater, sludge, end urine, etc. of works by this invention approach, it can usually process as it is, without diluting processed water, but when the odor unit of a processed underwater methyl sulfide or 2 methyl sulfides is quite high, after diluting the processed water suitably, the addition process of this invention approach can also be carried out.

[0009] The Pori ferric sulfate used in this invention approach is a compound expressed with formula:  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{n/2}]^m$  [n is a number smaller than 2 among a formula, and m is a larger number than 10], and the basicity is shown by formula:  $(n/6) \times 100\%$  (refer to JP, 51-17516, B). [ although especially the addition of Pori ferric sulfate is not limited, when making the elimination factor of a methyl sulfide into 90% or more and making the elimination factor of 2 methyl sulfides into 75% or more ] It is desirable to add so that the concentration of a processed underwater ferric ion may become 0.93mmol(s)/more than a liter. The elimination factor of a methyl sulfide is made into 90% or more, and it is desirable to add so that the concentration of a processed underwater ferric ion may become 1.0mmol (s)/more than a liter, when making the elimination factor of 2 methyl sulfides into 80% or more. Concentration of a processed underwater ferric ion may fully be unable to remove a methyl sulfide or 2 methyl sulfides in 0.93mmol/under a liter.

[0010] Moreover, although not limited, especially the upper limit of the concentration of a processed underwater ferric ion can be added so that it may become the concentration below 1.67mmol(s)/a liter

preferably. When emitting the processed water processed by this invention approach to an external environment or making it shift to another down stream processing, it is desirable to use it in the range which a problem does not produce. Moreover, since the clearance effectiveness of the methyl sulfide corresponding to the increment in the addition of Pori ferric sulfate or 2 methyl sulfides is no longer acquired when there are quite more additions of Pori ferric sulfate than an initial complement, it is desirable to choose an addition in consideration of processing cost and an elimination factor.

[0011] As an iron (II) compound which can be used in this invention approach, the mineral salt of the first iron or the organic compound of the first iron can be mentioned, for example. As mineral salt of the first iron, they are  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ , or  $\text{FeCO}_3$ , for example. It can mention and an iron phthalocyanine compound can be mentioned as an organic compound of the first iron, for example. A water-soluble iron phthalocyanine compound, for example, an iron phthalocyanine tetra-sulfonic acid, can be used as an iron phthalocyanine compound. As mineral salt of the first iron, it is  $\text{FeSO}_4$ . Using is desirable at the point which profitability and chlorine gas do not generate.

[0012] [ although especially the addition of said iron (II) compound is not limited, when making the elimination factor of a methyl sulfide into 90% or more and making the elimination factor of 2 methyl sulfides into 75% or more ] It is desirable to add so that the concentration of the processed underwater first iron ion may become 0.47mmol(s)/more than a liter. The elimination factor of a methyl sulfide is made into 90% or more, and it is desirable to add so that the concentration of the processed underwater first iron ion may become 0.5mmol(s)/more than a liter, when making the elimination factor of 2 methyl sulfides into 80% or more. Concentration of said processed underwater first iron ion may fully be unable to remove a methyl sulfide or 2 methyl sulfides in 0.47mmol/under a liter.

[0013] Moreover, although not limited, especially the upper limit of the concentration of the first iron ion in processed water can be added so that it may become the concentration below 0.83mmol(s)/a liter preferably. When emitting the processed water processed by this invention approach to an external environment or making it shift to another down stream processing, it is desirable to use it in the range which a problem does not produce. Moreover, since the clearance effectiveness of the methyl sulfide corresponding to the increment in the addition of said iron (II) compound or 2 methyl sulfides is no longer acquired when there are quite more additions of said iron (II) compound than an initial complement, it is desirable to choose an addition in consideration of processing cost and an elimination factor.

[0014] The mole ratio of the amount of ferric ions in the Pori ferric sulfate added in this invention approach and the amount of the first iron ion in said iron (II) compound Although not limited especially, the elimination factor of a methyl sulfide is made into 90% or more, and it is desirable to add to one mol of ferric ions in Pori ferric sulfate so that said first iron ion may become 0.2-18 mols when making the elimination factor of 2 methyl sulfides into 75% or more. Moreover, the elimination factor of a methyl sulfide is made into 90% or more, and it is desirable to add to one mol of ferric ions in Pori ferric sulfate so that said first iron ion may become 0.5-8 mols when making the elimination factor of 2 methyl sulfides into 80% or more.

[0015] As magnesium salt which can be used in this invention approach, magnesium sulfate, a magnesium nitrate, or a magnesium chloride can be mentioned, for example. [ although especially the addition of said magnesium salt is not limited, when making the elimination factor of a methyl sulfide into 90% or more and making the elimination factor of 2 methyl sulfides into 75% or more ] It is desirable to add so that the concentration of processed underwater magnesium ion may turn into concentration more than 0.4mmol(s)/a liter. The elimination factor of a methyl sulfide is made into 90% or more, and it is desirable to add so that the concentration of processed underwater magnesium ion may turn into concentration more than 0.6mmol(s)/a liter, when making the elimination factor of 2 methyl sulfides into 80% or more. Concentration of said processed underwater magnesium ion may fully be unable to remove a methyl sulfide or 2 methyl sulfides in 0.4mmol/under a liter.

[0016] Moreover, although not limited, especially the upper limit of processed underwater magnesium ion concentration can be added so that it may become the concentration below 1.2mmol(s)/a liter preferably. When emitting the processed water processed by this invention approach to an external

environment or making it shift to another down stream processing, it is desirable to use it in the range which a problem does not produce. Moreover, since the clearance effectiveness of the methyl sulfide corresponding to the increment in the addition of said magnesium salt or 2 methyl sulfides is no longer acquired when there are quite more additions of said magnesium salt than an initial complement, it is desirable to choose an addition in consideration of processing cost and an elimination factor.

[0017] Although especially the mole ratio of the ferric ion in the Pori ferric sulfate added in this invention approach and the magnesium ion in said magnesium salt is not limited, it makes the elimination factor of a methyl sulfide 90% or more, and it is desirable to add to one mol of ferric ions in Pori ferric sulfate so that the magnesium ion in said magnesium salt may become 0.24-1.3 mols when making the elimination factor of 2 methyl sulfides into 75% or more. Moreover, the elimination factor of a methyl sulfide is made into 90% or more, and it is desirable to add to one mol of ferric ions in Pori ferric sulfate so that the magnesium ion in said magnesium salt may become 0.36-0.83 mols when making the elimination factor of 2 methyl sulfides into 80% or more.

[0018] [ although especially the addition of the hydrogen peroxide as an oxidizing agent is not restricted, when making the elimination factor of a methyl sulfide into 90% or more and making the elimination factor of 2 methyl sulfides into 75% or more ] It is desirable to add so that the concentration of a processed underwater hydrogen peroxide may turn into concentration more than 12mmol(s)/a liter. The elimination factor of a methyl sulfide is made into 90% or more, and it is desirable to add so that the concentration of a processed underwater hydrogen peroxide may turn into concentration more than 20mmol(s)/a liter, when making the elimination factor of 2 methyl sulfides into 80% or more. Concentration of a processed underwater hydrogen peroxide may fully be unable to remove a methyl sulfide or 2 methyl sulfides in 12mmol/under a liter.

[0019] Moreover, although not limited, especially the upper limit of the addition of the hydrogen peroxide to add can be added so that it may become the concentration below 3.6mmol(s)/a liter preferably. When emitting the processed water processed by this invention approach to an external environment or making it shift to another down stream processing, it is desirable to use it in the range which a problem does not produce. Moreover, since the clearance effectiveness of the methyl sulfide corresponding to the increment in the addition of a hydrogen peroxide or 2 methyl sulfides is no longer acquired when there are quite more additions of a hydrogen peroxide than an initial complement, it is desirable to choose an addition in consideration of processing cost and an elimination factor.

[0020] Although especially the mole ratio of the ferric ion in the Pori ferric sulfate added in this invention approach and a hydrogen peroxide is not limited, it makes the elimination factor of a methyl sulfide 90% or more, and it is desirable to add to one mol of ferric ions in Pori ferric sulfate so that a hydrogen peroxide may become 7.2-38.7 mols when making the elimination factor of 2 methyl sulfides into 75% or more. Moreover, the elimination factor of a methyl sulfide is made into 90% or more, and it is desirable to add to one mol of ferric ions in Pori ferric sulfate so that a hydrogen peroxide may become 12-36 mols when making the elimination factor of 2 methyl sulfides into 80% or more.

[0021] In this invention approach, the offensive odor by the methyl sulfide and 2 methyl sulfides can be removed much more efficiently compared with the approach of a publication on said Japanese-Patent-Application-No. 8-No. 35472 description and said Japanese-Patent-Application-No. 8-No. 257827 descriptions by using combining Pori ferric sulfate, an iron (II) compound, magnesium salt, and a hydrogen peroxide. That is, a comparable offensive odor elimination factor can be attained by the amount used smaller than the amount of each metal salt in an approach given in said Japanese-Patent-Application-No. No. 35472 [ eight to ] description, and said Japanese-Patent-Application-No. No. 257827 [ eight to ] description, or the hydrogen peroxide used. Or it is the comparable amount used and a still more advanced offensive odor elimination factor can be attained. In this invention approach, if the clearance reaction of the odor by the methyl sulfide or 2 methyl sulfides can be preferably carried out at 10-70 degrees C and it carries out above 50 degrees C, a reaction can be promoted.

[0022] this invention approach has the shape of the shape of a solution, and a solid-state, or can add and process (1) Pori ferric sulfate, (2) iron (II) compound, and (3) magnesium salt in processed water combining them by the solid-state namely, Pori ferric sulfate, an iron (II) compound, and at least one

kind of compound of magnesium salt -- a solution -- it is -- the other compound. If Pori ferric sulfate, an iron (II) compound, or magnesium salt is added with a solution, since it will be promptly spread in a liquid, it is desirable.

[0023] the case where add Pori ferric sulfate, an iron (II) compound, magnesium salt, and a hydrogen peroxide, and processed water is processed in this invention approach -- pH of processed water -- desirable -- pH 2-9 -- it can carry out within the limits of pH 3-7 more preferably. If pH is less than two or pH exceeds 9, sulfur system malodorous substance 4 matter may fully be unremovable. If pH of processed water is the aforementioned desirable range, it can process by this invention approach as it is, without performing pH accommodation. When pH of processed water is less than two, after adjusting so that it may be set to suitable pH with a sulfuric acid or a hydrochloric acid by the sodium hydroxide, the calcium hydroxide, or the magnesium hydroxide, when pH of processed water exceeds 9 again, it can process by this invention approach. If they are added in processed water, pH of processed water may change with the classes of the Pori ferric sulfate to be used, said metal salt, and/or oxidizer. For example, if a hydrogen peroxide is used as an oxidizer, since pH of processed water will change to an acidity side, especially the processed water of pH about 3-7 can be processed with a hydrogen peroxide as it is, for example, without carrying out pH adjustment.

[0024] In this invention approach, it is desirable to make it react until all the processed underwater odors by two kinds of sulfur system malodorous substances, a methyl sulfide and 2 methyl sulfides, are removed substantially at least. After specifically enclosing with air the processed water processed by this invention approach in a hermetic container, it is desirable to process until gas chromatography etc. analyzes the gaseous-phase part extracted from the hermetic container and each concentration of a methyl sulfide and 2 methyl sulfides will be in the condition of 75% or more of elimination factors as compared with processing before. Therefore, the telophase of processing can be determined by this invention approach, measuring the concentration of a methyl sulfide and 2 methyl sulfides with time. Or for example, the conditions which become by pilot trial etc. beyond the desired value of an elimination factor can be examined beforehand, and the telophase of processing can also be determined based on the result. In this invention approach, if it processes until all the odors by the methyl sulfide and 2 methyl sulfides are removed substantially, a hydrogen sulfide and methyl mercaptan will also be removed simultaneously.

[0025] Generally clearance of a methyl sulfide and 2 methyl sulfides is completed substantially [ it is desirable and ] within 5 minutes less than 20 minutes, after adding Pori ferric sulfate, an iron (II) compound, magnesium salt, and a hydrogen peroxide in processed water. The addition to Pori ferric sulfate, an iron (II) compound, magnesium salt, and the processed water of a hydrogen peroxide may be simultaneous, or may be added independently. As desirable addition sequence in the case of adding independently, first, the mixed solution of Pori ferric sulfate and an iron (II) compound is added first, and, subsequently the mixed solution of magnesium salt and a hydrogen peroxide is added. Since a clearance reaction is completed for a short time, it is desirable to stir or shake for example, processed water after Pori ferric sulfate, an iron (II) compound, magnesium salt, and addition of a hydrogen peroxide so that the added Pori ferric sulfate, an iron (II) compound, magnesium salt, and a hydrogen peroxide can be promptly spread in processed underwater one.

[0026] When emitting the processed water processed by this invention approach to an external environment or making it shift to another down stream processing, it is desirable to add a sodium hydroxide etc. to the aforementioned methyl sulfide and 2 methyl sulfides, and a list after the completion of a clearance reaction of a hydrogen sulfide and the sulfur system malodorous substance of methyl mercaptan, and to return pH near neutrality.

[0027] Since the time amount which the clearance reaction of the aforementioned sulfur system malodorous substance takes is a short time very much, this invention approach does not need to prepare the reaction vessel of a batch type etc. specially, for example, can process it by line impregnation etc.

[0028]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, these do not limit the range of this invention. The following water solutions were used in the following examples or examples

of a comparison. That is, as a water solution containing Pori ferric sulfate, the Pori ferric sulfate solution was diluted with distilled water, and the water solution adjusted so that the concentration of a ferric ion might become [ 1. ] in 60g (1.07 mols/(l.)) /was used. Moreover, as a water solution containing ferrous salt, seven monohydrates of a ferrous sulfate were dissolved in distilled water, and the water solution adjusted so that the concentration of the first iron ion might become [ 1. ] in 30g (0.54 mols/(l.)) /was used. Moreover, as a water solution containing magnesium salt, magnesium sulfate was dissolved in distilled water and the water solution adjusted so that the concentration of magnesium ion might become [ 1. ] in 24.3g (one mol/(l.)) /was used. Moreover, the concentration of a hydrogen peroxide used 3.1% of the weight (one mol/(l.)) of the water solution as hydrogen peroxide solution.

[0029]

[Example 1] 100ml (pH8.3) of drain water containing a hydrogen sulfide, methyl mercaptan, a methyl sulfide, and 2 methyl sulfides was put into the 300ml Erlenmeyer flask, and it added so that it might become the concentration which shows hydrogen peroxide solution in a table 1 at a ferrous-sulfate water solution and a Pori ferric sulfate water solution, a magnesium sulfate mixture solution, and a list. In addition, in this example, the solution which serves as a rate of 1:2 about iron ion concentration in the first iron ion of a ferrous-sulfate water solution and the ferric ion of a Pori ferric sulfate water solution was used.

[0030] Opening of an Erlenmeyer flask was sealed with the SHIRON film (Fuji Photo Film make), and it shook for 1 minute at the room temperature (about 25 degrees C). After putting for 1 minute, 0.1ml of gases was extracted from the gaseous phase in a flask by the 0.1ml micro syringe, and the gas chromatography analyzed malodorous substance concentration, i.e., the concentration of an odor. In addition, the methyl sulfide concentration of before processing (i.e., a ferrous-sulfate water solution) and a Pori ferric sulfate water solution, a magnesium sulfate mixture solution, and drain water before adding hydrogen peroxide solution in a list was  $11.9 \times 10$  to 3 mmol/a liter, and 2 methyl-sulfide concentration was  $4.9 \times 10$  to 3 mmol/a liter.

[0031] The elimination factor of the malodorous substance by this invention approach etc. is shown in a table 1. Elimination factor a (%) was computed by formula:  $a = \{(b-c)/b\} \times 100$  (b is the concentration of the odor of the processed water before processing among a formula, and c is the concentration of the odor of the processed water after processing). In a table 1, a column "A" shows the sum density (unit: mmol/liter) of a ferrous-sulfate water solution, the first iron ion after Pori ferric sulfate water-solution addition, and a ferric ion, and; column "B" , The concentration (mmol/liter) of the hydrogen peroxide after hydrogen-peroxide-solution addition is shown.; column "C" The concentration (mmol/liter) of the magnesium ion after magnesium sulfate mixture solution addition is shown.; column "D" The elimination factor (%) of a methyl sulfide is shown.; column "E" The elimination factor (%) of 2 methyl sulfides is shown.; column "F" Receive the concentration ( $11.9 \times 10$  to 3 mmol/liter) of the methyl sulfide before processing. The ratio  $[(\text{sum density of first iron ion [ which was added ] and ferric ion}) / (\text{concentration of the methyl sulfide before processing})]$  of the sum density of the added first iron ion and a ferric ion is shown.; column "G" The ratio  $[(\text{sum density of first iron ion [ which was added ] and ferric ion}) / (\text{concentration of the 2 methyl sulfides before processing})]$  of the sum density of the added first iron ion and ferric ion to the concentration ( $4.9 \times 10$  to 3 mmol/liter) of the 2 methyl sulfides before processing is shown. The methyl sulfide was removable 90% to one mol of methyl sulfides by adding a total of the first iron ion and 118 mols of ferric ions so that clearly from a table 1. Moreover, 2 methyl sulfides were removable 75% to one mol of 2 methyl sulfides by adding a total of the first iron ion and 286 mols of ferric ions.

[0032]

[A table 1]

A B C D E F G 0.5 12 0.4 73 30 42 102 1.0 12 0.4 83 59 84 204 1.4 12 0.4 90 75 118 286 1.5 12 0.4 93 83 126 306 2.0 12 0.4 100 93 168 408 2.5 [12] 0.4 100 95 210 510 [0033]

[The example 1 of a comparison] In this example of a comparison, actuation of said example 1 was repeated except adding a ferrous-sulfate water solution and a Pori ferric sulfate water solution, and adding hydrogen peroxide solution in a list instead of adding hydrogen peroxide solution in a ferrous-



sulfate water solution and a Pori ferric sulfate water solution, a magnesium sulfate mixture solution, and a list. A result is shown in a table 2. The column "A" in a table 2 - a column "G" are the same semantics as a table 1. To one mol of methyl sulfides, by adding a total of the first iron ion and 143 mols of ferric ions, the methyl sulfide could be removed 90% and 2 methyl sulfides were able to be removed 75% to one mol of 2 methyl sulfides also in this example of a comparison by adding a total of the first iron ion and 347 mols of ferric ions so that clearly from a table 2. However, when the addition of the first iron ion required in order to remove a methyl sulfide and 2 methyl sulfides, and a ferric ion was measured, this invention approach was able to attain the elimination factor more than example of comparison equivalent [ this ] with the addition smaller than this example 1 of a comparison.

[0034]

[A table 2]

A B C D E F G 0.5 12 0 70 29 42 1021.0 12 0 79 43 84 2041.5 12 0 88 69 126 3061.7 12 0 90 75 143 3472.0 12 0 93 79 168 4082.5 [12 ] 095 85 210 510 [0035]

[Example 2] In this example, actuation of said example 1 was repeated except adding so that it may become the concentration which shows a ferrous-sulfate water solution and a Pori ferric sulfate water solution, and a magnesium sulfate mixture solution, and shows hydrogen peroxide solution in a table 3 at a list instead of adding so that it may become the concentration which shows hydrogen peroxide solution in a table 1 at a ferrous-sulfate water solution and a Pori ferric sulfate water solution, a magnesium sulfate mixture solution, and a list. Moreover, the methyl sulfide concentration before adding hydrogen peroxide solution in before processing (i.e., a ferrous-sulfate water solution) and a Pori ferric sulfate water solution, a magnesium sulfate mixture solution, and a list is  $12.1 \times 10$  to 3 mmol/a liter as drain water, and the drain water whose 2 methyl-sulfide concentration is  $5.3 \times 10$  to 3 mmol/a liter was used.

[0036] A result is shown in a table 3. In a table 3, a column "A" - a column "E" are the same semantics as a table 1, and a column "H" is, Receive the concentration ( $12.1 \times 10$  to 3 mmol/liter) of the methyl sulfide before processing. The ratio  $[(\text{concentration of added hydrogen peroxide})/(\text{concentration of the methyl sulfide before processing})]$  of the concentration of the added hydrogen peroxide is shown.; column "I" The ratio  $[(\text{concentration of added hydrogen peroxide})/(\text{concentration of the 2 methyl sulfides before processing})]$  of the concentration of the added hydrogen peroxide to the concentration ( $5.3 \times 10$  to 3 mmol/liter) of the 2 methyl sulfides before processing is shown. The methyl sulfide was removable 90% by adding 1008 mols of hydrogen peroxides to one mol of methyl sulfides so that clearly from a table 3. Moreover, 2 methyl sulfides were removable 75% by adding 3061 mols of hydrogen peroxides to one mol of 2 methyl sulfides.

[0037]

[A table 3]

A B C D E H I 1.0 3 0.1 72 16 252 6121.0 6 0.2 79 33 504 12241.0 12 0.4 90 68 1008 24491.0 15 0.5 94 75 1261 30611.0 24 0.8 99 88 2017 48981.0 [36 ] 1.2 100 95 3025 7347 [0038]

[The example 2 of a comparison] In this example of a comparison, actuation of said example 2 was repeated except adding a ferrous-sulfate water solution and a Pori ferric sulfate water solution, and adding hydrogen peroxide solution in a list instead of adding hydrogen peroxide solution in a ferrous-sulfate water solution and a Pori ferric sulfate water solution, a magnesium sulfate mixture solution, and a list. A result is shown in a table 4. A column "H" and a column "I" are the same semantics as a table 3 at the column "A" in a table 4 - a column "E" list. To one mol of methyl sulfides, by adding 2017 mols of hydrogen peroxides, the methyl sulfide could be removed 90% and 2 methyl sulfides were able to be removed 75% by adding 7347 mols of hydrogen peroxides to one mol of 2 methyl sulfides also in this example of a comparison so that clearly from a table 4. However, when this example 2 of a comparison and said example 2 compared the addition of a hydrogen peroxide required in order to remove a methyl sulfide and 2 methyl sulfides, this invention approach was able to attain the elimination factor more than example of comparison equivalent [ this ] with the addition smaller than this example 2 of a comparison.

[0039]



[A table 4]

A B C D E H I 1.0 3 0 70 15 252 6121.0 6 0 73 30 504 12241.0 12 0 80 60 1008 24491.0 24 0 90 70  
2017 48981.0 36 0 95 75 3025 7347 [0040]

[Effect of the Invention] According to this invention approach, deodorization can remove simultaneously a difficult methyl sulfide or difficult 2 methyl sulfides at high effectiveness to a sulfur system malodorous substance, i.e., a general target, and can also remove a hydrogen sulfide and methyl mercaptan simultaneously at high effectiveness further on him.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The deodorization approach of said processed water characterized by adding (1) Pori ferric sulfate, (2) iron (II) compound, (3) magnesium salt, and (4) hydrogen peroxides in the processed water containing a methyl sulfide or 2 methyl sulfides.

---

[Translation done.]